

【公開版】

平成29年度  
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「瞬間的な電力回生に特化した1.2Vリチウムイオン電池の開発」

研究開発成果等報告書

平成30年3月

担当局 近畿経済産業局  
補助事業者 公益財団法人 京都高度技術研究所

【公開版】

## 目 次

第1章 研究開発の概要 .....	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標 .....	1
1-2 研究体制 .....	4
1-3 成果概要 .....	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口 .....	9
第2章 本論 .....	10
2-1 実施内容1 ハイパワー絶縁層一体化技術の開発 .....	10
2-2 実施内容2 高エネルギー薄型負極の開発 .....	14
2-3 実施内容3 高速積層・組立技術の開発 .....	17
2-4 実施内容4 金属・樹脂一体化電池ケースの開発 .....	19
最終章 全体総括 .....	29

【公開版】

## 第 1 章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 【背景】

信号待ち停車時などのエンジン停止・再始動を、車載用 12V バッテリーを用いて自動的に行うアイドルストップ技術は、自動車ユーザーへの更なる価値提供のために、2 つの新しい機能を追加することが求められている。1 つ目は、自動運転への対応である。運転時の安全性をさらに向上させ、また、渋滞時、深夜時運転の苦痛から解放するために、次世代の自動車は今後、GPS と車載センサを利用して、同一車線での走行、渋滞時の追従走行などを自動で行うことが予想される。2 つ目は、アイドルストップ時間の拡大である。ガソリン消費をさらに削減するために、現在停車時のみ行っているアイドルストップを、時速 60-70km の慣性走行時にも行う「コースティング」の実現が求められている。

これら 2 つの機能に共通するのは、「消費電力のより一層の増大」である。自動車の電力は 12V バッテリーから供給されるが、上記のユーザーニーズに応えるために、自動車メーカーではバッテリーの性能向上が求められている。具体的には、これまで熱として捨てていたエネルギーを電力として回収するための「電力回生性能」と、長時間の電力消費に耐えうる「高エネルギー性能」が求められている。

電力回生性能に関しては、乗用車においては、時速 50km での走行状態から停止する際、10～15kW 程度のエネルギーが約 10 秒間にわたり放出される。現行アイドルストップ自動車ではこのうちの 1500W 程度がバッテリーにより回収されるに過ぎない。回生電力の過剰な回収はドライバビリティに悪影響を及ぼす（ブレーキが利きすぎて前につんのめる）ため、全体の約 50%、6kW 程度の電力を 10 秒間回収可能な電力回生性能が蓄電池に求められると考える。

高エネルギー性能に関しては、コースティング中はエンジンからの電力供給が停止するため、全ての電力をバッテリーから供給しなければならない。コースティングは停車時のアイドルストップで必要なエアコン、カーナビなどに加え、パワーステアリングなど運転に必要な装置も駆動さ

## 【公開版】

せる必要がある。具体的には、慣性走行の最大持続時間である約 60 秒間、3kW 程度の電力を連続供給することが蓄電池に求められる。このために必要なエネルギーは 50Wh であるが、システムダウンを防ぐための電圧安全マージンを見込んで、100Wh のエネルギー容量が求められると考える。

### 【これまでの取り組み】

急速充電が可能な蓄電デバイスとして代表的なものに、キャパシタ（コンデンサ）がある。キャパシタは、誘電体によって分離された 2 つの電極によって構成される。電荷の蓄積に化学反応を不要としないため、電子の移動が早く、瞬間的な電力の出し入れに優れた性能を発揮する。一方でキャパシタのエネルギー密度は小さく、現行品で最も高いエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタであっても、そのエネルギー密度は実用レベルでは 4 Wh/kg 程度と、一般的なリチウムイオン電池の 1/30 以下にとどまる。近年、負極にリチウムをブレドープしたリチウムイオンキャパシタが開発され、いくつかのメーカーから製品が販売されているが、エネルギー密度は 15Wh/kg 程度（リチウムイオン電池の 1/20 程度）が限界であり、そのため、1 秒以下程度の電力の出し入れは可能でも、自動車回生ブレーキで必要になる、5～10 秒以上程度持続する急速充電は不可能である。

一方で、リチウムイオン電池は、非常に高いエネルギー性能と寿命性能を有する優れた蓄電デバイスであるが、電力回生（急速充電）を行うと負極（電池のマイナス極）において樹状構造の金属リチウムが析出し、正極（電池のプラス極）に到達してショートを引き起こす問題がある。そのため、電動工具等に使われる一般的な円筒型リチウムイオン電池では、急速放電は可能であっても急速充電は行えないという問題がある。この問題を解決するために、LTO（チタン酸リチウム）等の新規材料を負極に用いたリチウムイオン電池が販売されているが、LTO を用いたリチウムイオン電池のセル電圧は一般的なリチウムイオン電池の 2/3 程度であり、エネルギー密度が低いという課題が残る。

CONNEXX 社ではこれまで、数秒～数十秒程度の急速な電力回生における金属リチウムの析出を抑制し、かつ電圧が従来リチウムイオン電池並の電力回生専用電極を開発し、この電極を用

## 【公開版】

いた大電力回生専用リチウムイオン電池「HYPER Battery」の開発に取り組んできた。CONNEXX 社の HYPER Battery は、キャパシタと同程度の急速充電性能を有しつつ、キャパシタの 20 倍のエネルギーを有している。また、4 つの電池セルが一つのケースに一体化された、12V 専用の構造となっていることから、単セルを 4,5 個接続してパック化が必要な既存技術よりも構造が簡便にできる可能性がある。

### 【研究目的および目標】

上述のとおり、CONNEXX 社が開発する HYPER Battery は、12V バッテリーの川下企業ニーズを満たせる技術である。ニーズ達成のためには、電力回生性能、および高エネルギー性能をさらに向上させることが必要である。また、HYPER Battery は充放電時の放熱性能や耐久性を高めるために、短冊形の電極を重ね合わせた独特の積層型構造を有しているが、自動車業界の品質に対応するためには、電極をロール状に巻いた市販リチウムイオン電池（円筒型、角形）と同程度の量産性を確立することが必要である。

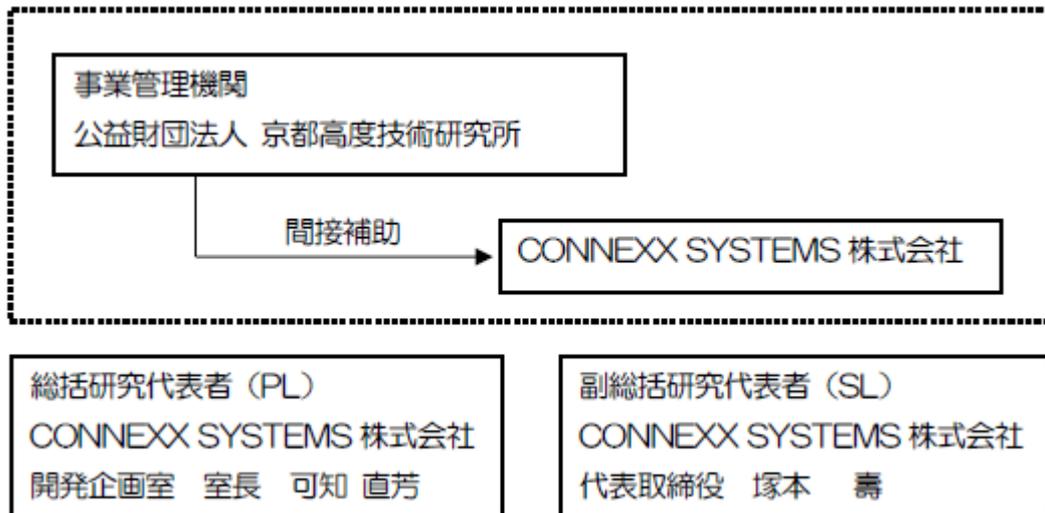
これら川下企業のニーズを踏まえ、本事業では、HYPER Battery の「電力回生性能」、「高エネルギー性能」および「量産性」をさらに向上させる技術開発を行うことを目的とする。具体的には、セパレータが一体化された新規な電極構造を開発し、電力回生性能および高エネルギー性能の更なる向上、および部品点数削減・積層工程の簡素化による量産性と耐久性の向上を同時に実現することを目指す。具体的な目標値は以下である。

#### <技術的目標値>

- 1) 電池の電力回生性能：6000W/kg
- 2) 電池のエネルギー密度：120Wh/kg
- 3) 電極積層速度：0.5 枚/秒
- 4) 耐久性：積算放電容量 400kWh/kg 以上

1-2 研究体制

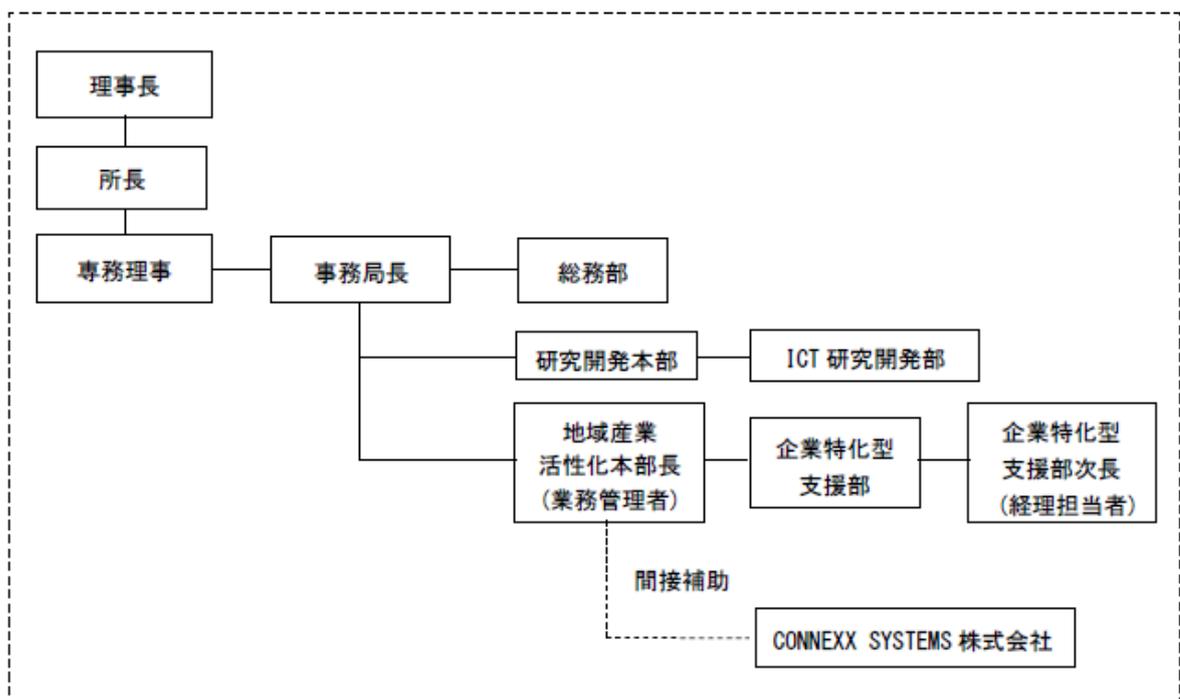
【研究組織】



【管理体制】

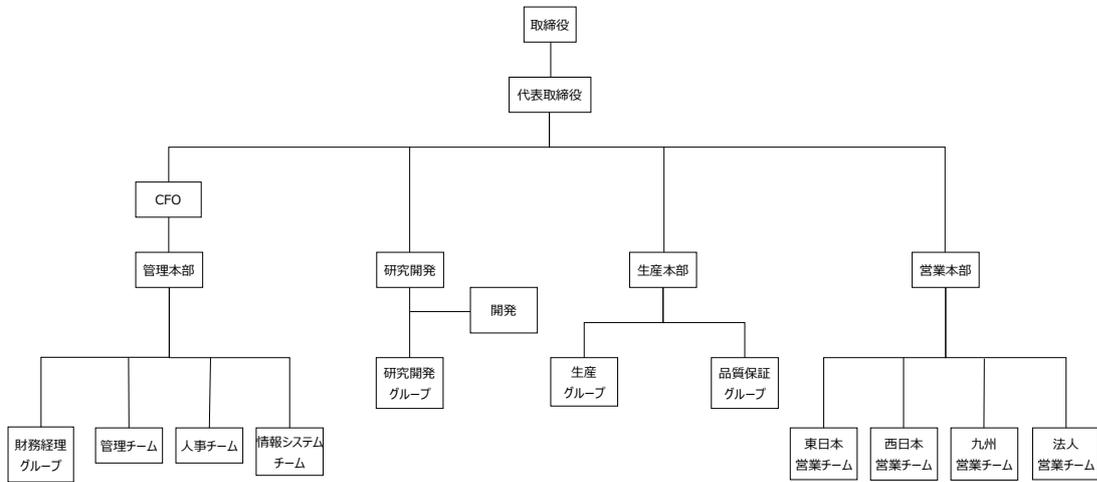
①事業管理機関

公益財団法人 京都高度技術研究所



②研究等実施機関

CONNEXX SYSTEMS 株式会社



### 1-3 成果概要

成果の概要を、実施内容ごとに述べる。

#### 実施内容1 ハイパワー絶縁層一体化技術の開発

##### 実施内容1-1 ハイパワー絶縁層の開発

- ・絶縁層主材料、およびフィラー材料の組み合わせを様々に変更した絶縁層ペーストを作製し、電極への塗工および試作電池による性能評価を行った。これを通して、絶縁層主材料、フィラー材料の評価チャートの作成を達成するとともに、有望な絶縁層組成に目途づけを完了した。
- ・絶縁層を塗工した電極を用いて試作したラミネートセルにおいて、リチウムイオン透過性  $7\Omega \cdot \text{cm}^2$  を達成した。
- ・絶縁層を塗工した電極を用いて試作したラミネートセルにおいて、既存フィルムセパレータと同等程度の絶縁特性を達成した。

##### 実施内容1-2 ハイパワー絶縁層塗工技術の開発

- ・複数のバインダ材料を用いた絶縁層ペーストを作製し、電極への塗工、および電極剥がし試験と試作電池による性能評価を行った。これを通して、バインダの評価チャートの作成を達成するとともに、有望なバインダおよびその配合比の目途づけを完了した。
- ・絶縁層を一体化させた電極（正極）において、軸心巻付試験、溶剤浸漬試験での電極からの剥がれ無し、250V 絶縁抵抗  $40\text{M}\Omega$  以上に相当する電極安定性能を達成した。

##### 実施内容1-3 試作電池による性能評価

- ・単層ラミネートセルにおいて単セルの容量、出力特性を評価し、その結果から 2Ah 電池における容量、出力特性の試算を達成した。
- ・ハイパワー絶縁層一体化技術を備える 1Ah 電池（単セル）を試作し、一般セパレータと同等の長期耐久性を達成するとともに、電力回生性能の評価結果から  $5500\text{W}/\text{kg}$  を達成可能であることを検証した。

## 実施内容2 高エネルギー薄型負極の開発

### 実施内容2-1 高エネルギー負極材混合技術の開発

- ・シリコン負極材のシリコン含有率および粒径を変化させた場合の負極材性能の評価を、ハーフセル（対極が金属リチウムの試験電池）等の試作電池により実施し、負極材の電極容量、内部抵抗、初期充放電効率、レート特性等の評価を行った。これらの結果を取りまとめることで、シリコン負極材の評価チャートを作成した。
- ・シリコン負極材とグラファイトを混合した混合電極の容量 320mAh/g を達成した。

### 実施内容2-2 高エネルギー電極ペーストの開発

- ・ペースト中のシリコン分散を良好にすることを重点課題として、バインダおよび導電補助材の配合比、およびその混練条件の検討を行い、ペーストの性能を、ハーフセル等の試作電池により実施し、負極材の電極容量、内部抵抗、初期充放電効率、レート特性等の評価を行った。これらの結果を取りまとめることで、シリコン負極材を含有する電極ペーストの評価チャートを作成した。
- ・SEM 等による定性評価でシリコン負極材の凝集が観察されない電極ペーストの開発を達成した。
- ・負極材を塗布した電極を用いて単層ラミネートセルを試作し、その電極厚み膨張率 120%以下を達成した。

### 実施内容2-3 試作電池による性能評価

- ・単層ラミネートセルにおいて単セルの容量、出力特性を評価し、その結果から 2Ah 電池における容量、出力特性の試算を達成した。
- ・高エネルギー薄型負極を備えた 1Ah 電池（単セル）を試作し、エネルギー密度 105Wh/kg を達成可能であることを検証した。

## 実施内容3 高速積層・組立技術の開発

### 実施内容3-1 電極高速積層技術の開発

- ・つづら折り形、セパレータカット形などの積層原理について、積層治具、装置構造の設計

## 【公開版】

検討を行い、電極積層速度 0.5 秒/枚を達成可能な積層原理を見出した。また、積層時の不具合を抑制する基本技術を開発するために、テーブルトップ積層装置の開発を行った。

- ・積層工程における不具合発生要因を特定、および改善し、試作したテーブルトップ積層装置において、不具合発生率 10%以下を達成した。

### 実施内容 3-2 高速積層・組立装置の試作および評価

- ・テーブルトップ積層装置の改良により、電極積層速度 0.5 秒/枚を達成可能であることを確認した。

- ・テーブルトップ積層装置において、年間生産台数 10 万台/ラインの達成（試作装置実績からの外挿計算により実設ラインでの生産台数を算出）、および高速積層装置を用いて組み立てた 3Ah 電池（単セル）を試作し、その評価結果から電力回生性能 5500W/kg およびエネルギー密度 105Wh/kg を達成可能であることを検証した。

## 実施内容 4 金属・樹脂一体化電池ケースの開発

### 実施内容 4-1 バスバー一体型電池ケースの開発

- ・バスバーが一体化された電池ケースの構造設計を行い、シリコン注型によるケースの試作を行った。試作により得られたケースの平面度を測定し、平面度が 0.3 以下であることを確認した。

- ・バスバー、樹脂接合面の評価試験片を用いて電解液浸漬、ヒートサイクル試験を実施し、電解液漏れが無きことを確認した。

- ・電解液漏れのない金属/樹脂接合技術を確立した。

### 実施内容 4-2 軽量気密化技術の開発

- ・電池ケースを 30%軽量化するための改良設計を完了した。

### 実施内容 4-3 プロトタイプによる総合性能評価

- ・12V-2AhHYPER BatteryR&D セルにて、容量、出力の基本特性測定を達成した。

- ・また 12V-2AhHYPER Battery プロトタイプを試作し、その評価結果から、12V-

## 【公開版】

8AhHYPER Battery プロトタイプにおいて急速充電性能 6000W/kg、エネルギー密度 120Wh/kg を達成可能であることを検証した。

• HYPER Battery プロトタイプを鉛蓄電池と組み合わせて車載 12V 電池を構成し、電池工業規格 SBA-S0101（アイドリングストップ車用鉛蓄電池）に準拠したサイクル試験を実施し、72000 サイクル寿命を達成した。

### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

（事業管理機関）

公益財団法人 京都高度技術研究所

経理担当者：企業特化型支援部 次長 湯浅 直子

業務管理者：地域産業活性化本部長 孝本 浩基

（研究等実施機関）

CONNEXX SYSTEMS 株式会社

経理担当者：管理本部 財務経理グループ マネージャー 錦戸 傑宣

業務管理者：研究開発本部 開発企画室 室長 可知 直芳

## 第2章 本論

### 2-1 実施内容1 ハイパワー絶縁層一体化技術の開発

現在のリチウムイオン電池の主流であるフィルムセパレータに代わる新技術として、多孔質材料からなる絶縁層を電極に直接塗工する技術の開発に取り組んだ。これにより、電極間のリチウムイオン透過性を現在よりも向上させ、急速充電性能の向上を図るとともに、ハンドリングの困難なフィルムセパレータを「貼る」工程を「塗る」工程に置き換えることで、量産性の向上を図った。

多孔度が高い主材料として、シリカ、ケイ酸塩鉱物 1、ケイ酸塩鉱物 2、MgO の 4 種類の材料を選定した。また、主材料の間に入り込み多孔度を調整するフィラー材料の候補材料として、シリカ、アルミナ、タルク、シリカ（微粒子）を選定した。それぞれの材料を用いて、小型ラミネートセルを作製し、充放電試験により、電極ショートが発生しない材料の選定を行った。図表 2-1-1 に、絶縁層の構成要素となる主材料およびフィラー材料の評価結果を示す。主材料としてはケイ酸塩鉱物 1、フィラー材料としてはシリカを用いた場合に電極ショートなく、フィルムセパレータと同様の充放電試験が可能であった。従って、上記 2 材料が絶縁層材料として好適であることが明らかになった。

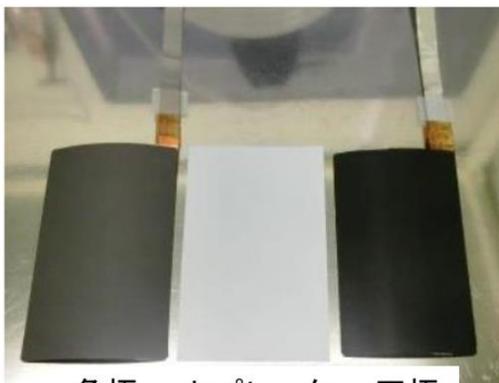
	材料名	セル内部抵抗 [Ω]	充放電試験 結果	その他
主材料	シリカ	40	短絡	ゲル化が顕著
	ケイ酸塩鉱物 1	124	微短絡	溶媒吸収大きく ペースト作成困難、 電極ヒビ大
	ケイ酸塩鉱物 2	4	充電可	
	MgO	85	微短絡	
フィラー材料	シリカ	4	充電可	
	アルミナ	4.5	短絡	電極剥がれ
	タルク	1	短絡	電極剥がれ
標準セパレータ	ポリエチレン (フィルム)	7	充電可	

図表 2-1-1. 絶縁層候補材料の評価結果

## 【公開版】

上記で得られた知見に基づき、ケイ酸塩鉱物 1 を主材料に用いた絶縁層組成を設定し、負極上に絶縁層の塗布を行い、絶縁層塗工電極を作成した。この電極と対極（正極）を用いて、名刺サイズの単層ラミネートセルを作製した。性能比較の対象として、ポリエチレンセパレータを用いた標準セルを作製した。各セルの外観を図表 2-1-2 に示す。

### 標準セル(PEセパレータ仕様)



負極 セパレータ 正極

膜厚: 25um  
多孔度: 45%

### 絶縁層一体型セル



絶縁層塗工負極 正極

膜厚: 30um  
多孔度: 40%



単層ラミネートセル

図表 2-1-2. 絶縁層一体型セル外観

上記絶縁層一体型セルの絶縁抵抗を測定するために、絶縁抵抗装置を用い、未注液で真空シールしたセルの絶縁抵抗を測定した。結果を図表 2-1-3 に示す。絶縁層一体型セルの絶縁抵抗は、500V までは 4000MΩ以上 (O.F.) を示し、実用性のある絶縁性を有することを確認した。

測定電圧 (測定レンジ)	25V (200MΩ)	100V (2000MΩ)	500V (4000MΩ)	1000V (4000MΩ)
標準セル (PEセパレータ)	O.F.	O.F.	O.F.	O.F.
絶縁層一体型 セル	O.F.	O.F.	O.F.	15MΩ

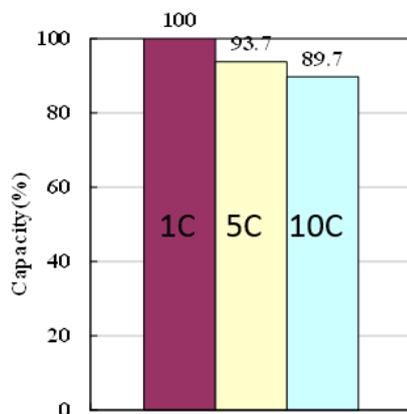
図表 2-1-3. 絶縁層一体型セルの絶縁抵抗

本絶縁層を塗布した電極を用いて、1Ah 級ラミネートセルを作製し（図表 2-1-4）、その入出力特性を評価した。結果を図表 2-1-5 に示す。

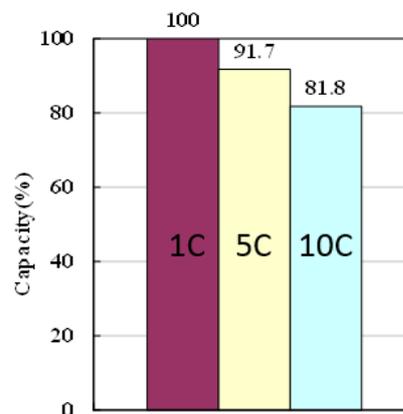


図表 2-1-4. 1Ah 級ラミネートセル

標準セル(PEセパレータ)



絶縁層一体型セル



図表 2-1-5. 1Ah 級ラミネートセルの放電時容量維持率（各セル 1C 放電容量比）

## 【公開版】

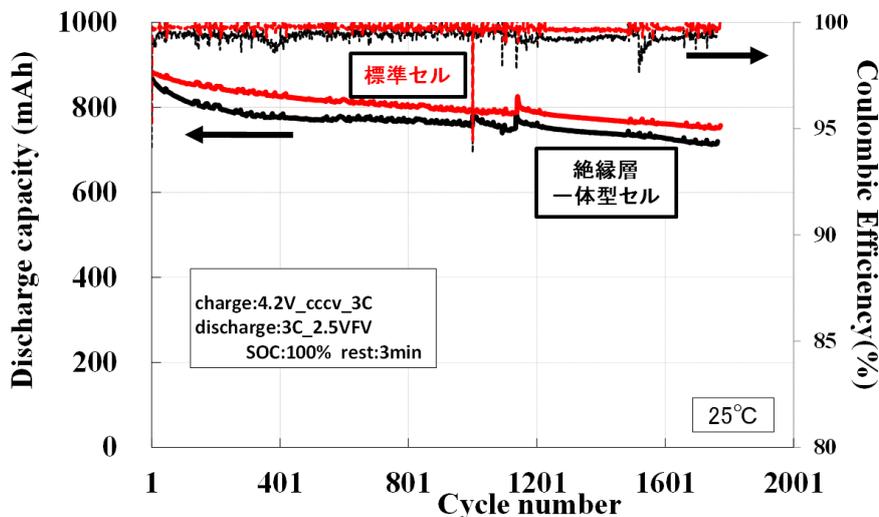
絶縁層一体型セルは、標準セル（PE セパレータを使用）と比較し、10C 放電時の容量維持率が 7.9 ポイント低く、入出力特性が低かった。この原因に関して究明を行ったところ、①用いている絶縁層材料の粒径が大きく、曲路率が高い、②膜厚が PE セパレータ（25um）よりも大きい（30um）ことが液抵抗を上昇させている可能性が考えられた。上記の原因究明を踏まえ、絶縁層一体型セルで実現可能な電力回生性能の試算を行った。

①に関しては、用いる粒子の粒径を、D50=6um から D50=0.3um に変更したところ、5C 放電時の容量維持率が 4.0 ポイント改善し、標準セルに対しても 1.3 ポイント有意になるという結果を得た（0.05Ah 級ラミネートセルでの結果）。

また、②に関しては、絶縁層の膜厚を 30um から標準セパレータと同様の 25um まで低減することで、セパレータに起因するイオン抵抗を 16%低減することが可能である。

以上から、絶縁層一体型セルの入出力性能は、粒径および膜厚を低減することで、標準セル（5500W/kg）と比較して 10%向上（5500W/kg）させることが可能であると考えられる。

また、絶縁層一体型セルのサイクル特性を図表 2-1-6 に示す。サイクル特性は標準セルとほぼ同等であり、良好な耐久性を有することを確認した。



図表 2-1-6. 絶縁層一体型セルのサイクル特性

## 2-2 実施内容2 高エネルギー薄型負極の開発

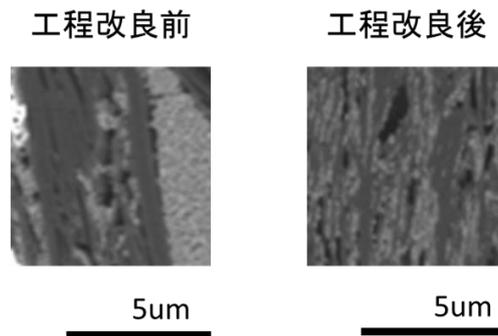
CONNEXX 社では、従来の負極材料であるグラファイトの 3 倍程度のエネルギー密度を有するシリコン系負極材を開発しており、これを負極に混合することで、電極全体のエネルギー密度を高めることができる。本項目では、電極全体のエネルギー密度を向上させることを目標として、シリコン負極材の最適化を行った。

負極材の容量目標は、320mAh/g に設定した。この目標を達成するために必要なシリコン負極材の含有率の確認を行った。シリコン負極材と標準負極材とを異なる比率で混合して電極を製作した。この電極とリチウム箔とを組み合わせ、ハーフセルを作成し、充放電試験により放電容量の測定を行った。結果を図表 2-2-1 に示す。10%以上のシリコン負極材を混合することで、目標容量を達成できることが明らかになった。

シリコン負極材 含有率 [%]	放電容量 [mAh/g]	不可逆容量 [%]
0%	313	10.4%
5%	318	11.3%
10%	387	11.5%
25%	424	13.6%
50%	508	17.0%
75%	656	17.4%
100%	762	20.9%

図表 2-2-1. シリコン負極材の含有率と放電容量

CONNEXX 社が開発するシリコン負極材は、微小なシリコン粒子を炭素材料中に均一分散させ、かつ材料中にシリコンの膨張収縮を緩和する内部空間を設ける構造となっている。図表 2-2-2 に、工程改良前後における材料内のシリコン粒子の分散性を示す。シリコンおよび炭素材料の混合条件を改良することで、炭素材料中のシリコン分散性が向上し、かつ材料内に適切な空間を設けることができた。



図表 2-2-2. 工程改良前後における材料内のシリコン粒子の分散性

上記で得られた知見を踏まえ、0.1Ah 級ラミネートセルの試作を行った。仕様を図表 2-2-3 に示す。シリコン系負極材を 5-20%添加することで、負極材の重量を 11~25%低減でき、その結果、電極積層体重量を 3~7%低減できることが分かった。

正極	組成	標準組成			
	重量 [g]	1.29			
負極 (2枚)	Si負極材比率	0%	5%	10%	20%
	塗布量 [mg/cm <sup>2</sup> ]	7.2	5.5	4.4	3.1
	重量 [g]	2.00	1.78	1.66	1.50
セパレータ [g]		0.1755			
電解液 [g]		3.7			
合計(電極積層体) [g]		7.17	6.95	6.83	6.67
重量比率		1.00	0.97	0.95	0.93

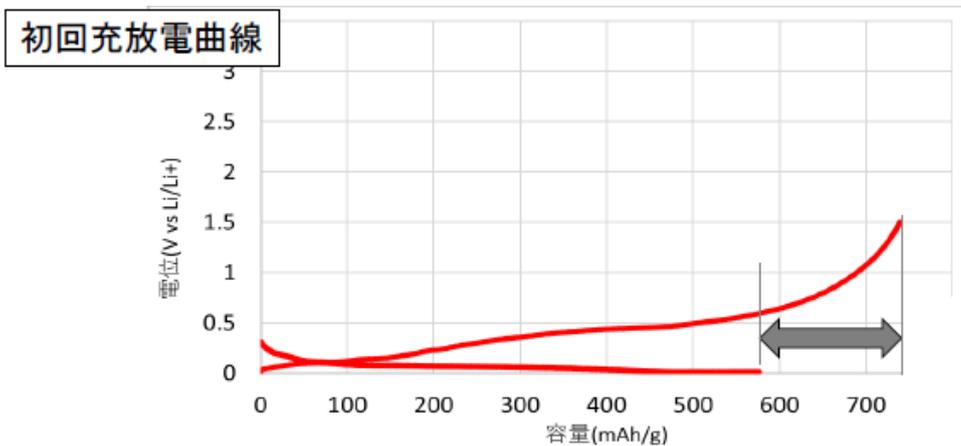
図表 2-2-3. シリコン系負極材を用いた 0.1Ah 級ラミネートセルの仕様

作製したラミネートセルの充放電特性を図表 2-2-4 に示す。シリコン系負極材を用いたラミネートセルは、初回効率が低く、放電容量が小さかった。これは、シリコン系負極材の効率が従来負極材（グラファイト等）と比較して小さいことに起因する。そこで、シリコン系負極材の本来の高容量特性を発揮させるために、プレドープによる初回効率の向上を試みた。

Si系負極材比率	化成容量(放電 0.1C, 2.5V/FV)		
	充電容量	放電容量	初回効率
	mAh	mAh	%
0%(標準)	179	134	74.9
5%	183	120	65.6
10%	185	115	62.2
20%	186	104	55.9

図表 2-2-4. シリコン系負極材を用いた 0.1Ah 級ラミネートセルの放電特性

シリコン系負極材を用いた負極に Li 金属箔を貼り付け、電極をセパレータで包んだ。その後、電解液を注液し、アルミラミネートで封止し、60℃で 72 時間保管した。その後、Ar 雰囲気下でラミネートを開封し、電極を取り出した。所定時間保管後、電極を打ち抜き、コインセル（対極 Li: 0.1mm 厚）の組み立てを行った。セルの充放電試験結果を図表 2-2-5 に示す。負極に Li を貼りつけることにより、不可逆容量が補償され、充電容量を上回る放電容量が確認された。従って、本プレドープを実施することにより、シリコン系負極材の初回効率を改善することが可能となる。

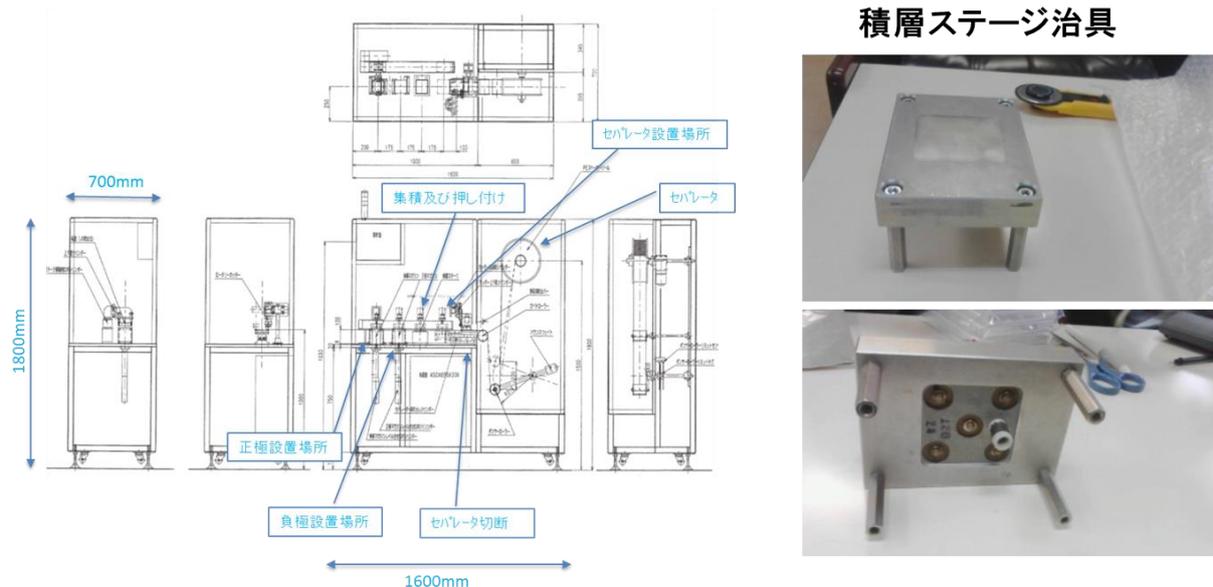


図表 2-2-5. プレドープによる不可逆容量の補償

### 2-3 実施内容3 高速積層・組立技術の開発

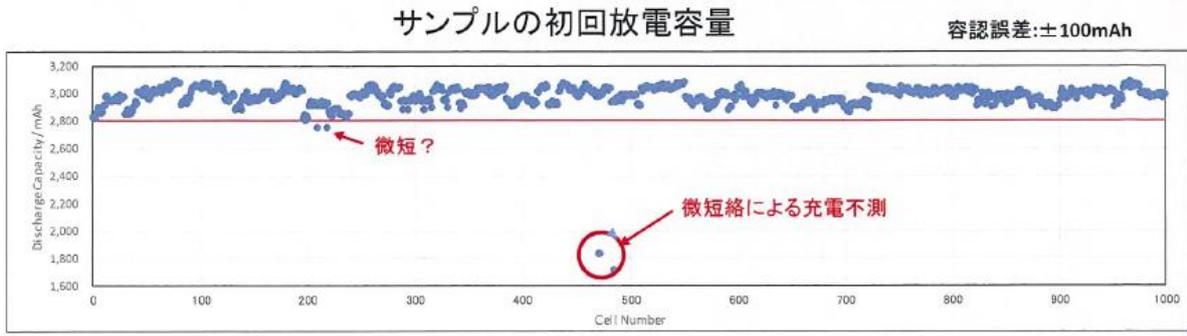
HYPER Battery は、短冊形の電極を複数枚重ねる積層構造である。一般的に積層型電池は、アームの稼働、および位置決めに多くの時間がかかり、長い電極をロール状に巻き取る円筒構造（例：パソコン用などの円筒型リチウムイオン電池）と比較して量産性が低いという課題がある。本項目では、自動車品質に対応可能な HYPER Battery を確立するために、高速で積層可能な工程の開発を行った。

図表 2-3-1 に、試作した積層装置を示す。本装置は、短冊形の電極を積層時の不具合を抑制する基本技術を開発するために、テーブルトップ積層装置の開発を行った。



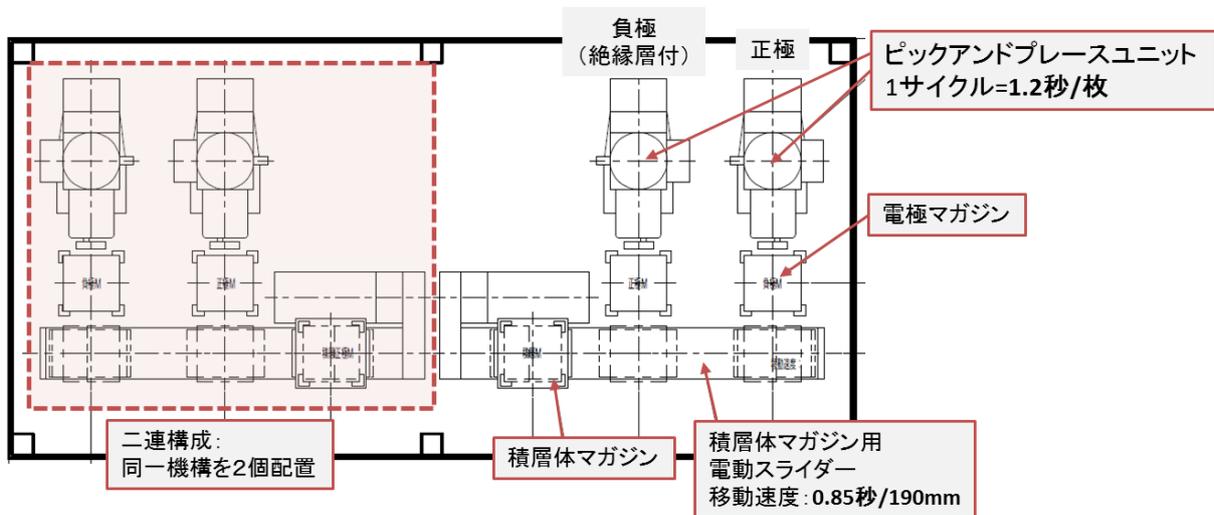
図表 2-3-1. 試作した積層装置

上記積層装置を用いて、3Ah ラミネートセルを計 1000 個製作し、積層原理の検証を行った。結果を図表 2-3-2 に示す。容認誤差として $\pm 100\text{mAh}$ を設定したところ、微短絡による容量低下は数セルであり、不具合発生率は十分低いことが明らかになった。



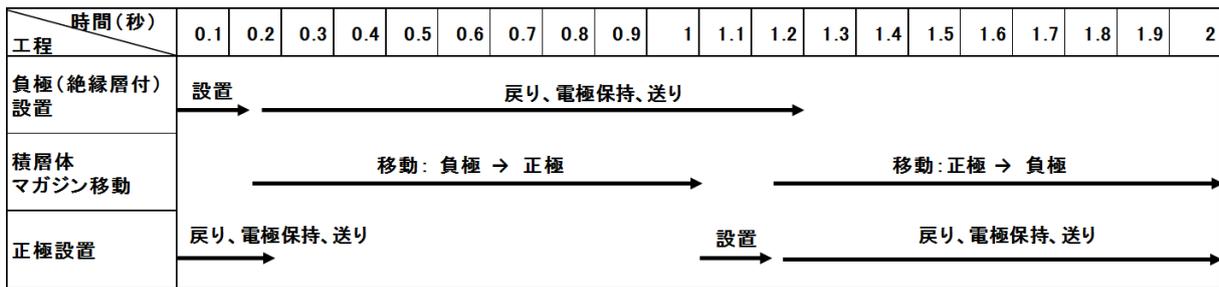
図表 2-3-2. 積層装置で製作したラミネートセルの初回放電容量

上記の試作結果を踏まえ、積層装置の改良設計を行った。設計案を図表 2-3-3 に示す。試作した積層装置のステージを 2 個配置し、ピックアンドプレースユニットと電動スライダーの改良により、1.2 秒/枚での積層を可能とする構成を確立した。



図表 2-3-3. 改良積層装置

上記改良積層装置の積層工程タイムラインを図表 2-3-4 に示す。絶縁層一体型セパレータとすることで、積層要素を 1 つ削減することが可能となる。これにより、0.5 秒/枚の積層が可能である。



サイクルあたり電極積層枚数 [A]	2 枚/サイクル/ユニット
サイクル時間 [B]	2 秒/サイクル
ユニット数 [C]	2 ユニット
1秒あたり電極積層枚数 [B/A/C]	0.5 秒/枚

図表 2-3-4. 改良積層装置の積層工程タイムライン

積層装置を用いて試作した 3Ah ラミネートセルの入出力特性は、手動で製作したラミネートセルと同等であった。従って、開発項目 1 および 2 で入出力性能とエネルギー密度を高めることで、5500W/kg、105Wh/kg を達成可能であることを確認した。

#### 2-4 実施内容4 金属・樹脂一体化電池ケースの開発

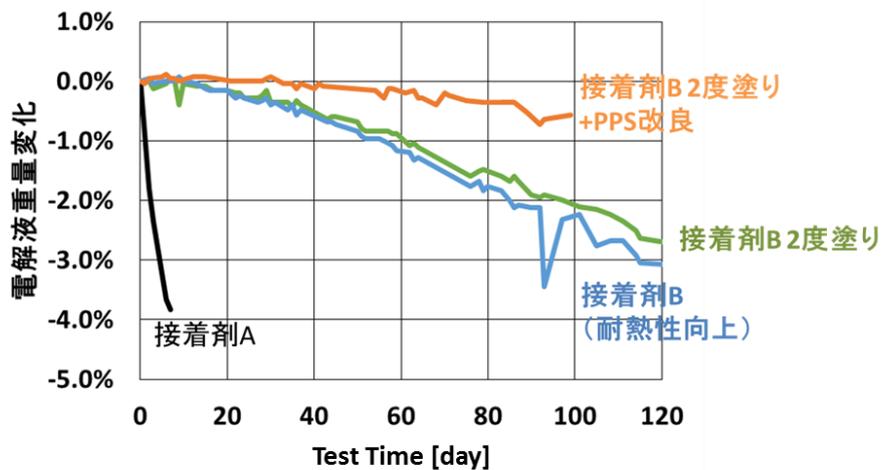
HYPER Battery は、4 つの電池セルを 1 つのケースに格納した構造を有している。本項目では、低抵抗、高放熱、高耐久の電池ケースを開発するとともに、1~3の開発で得られた知見を踏まえ、電圧 12V の HYPER Battery プロトタイプを試作し、充放電試験によりその性能評価を行った。

図表 2-4-1 に、電池ケースの構造を示す。樹脂製のケースに 4 つの格納箇所があり、それぞれがバスバーで連結されている。各格納場所にリチウムイオン電極積層体を 1 個ずつ設置し、バスバーに溶接することで、12V 系の蓄電池を構成する。樹脂ケースにはアルミ製の蓋を設け、パッキンを介して電極積層体を気密に封止する。樹脂材料には耐薬品性が良好な PPS を用いた。



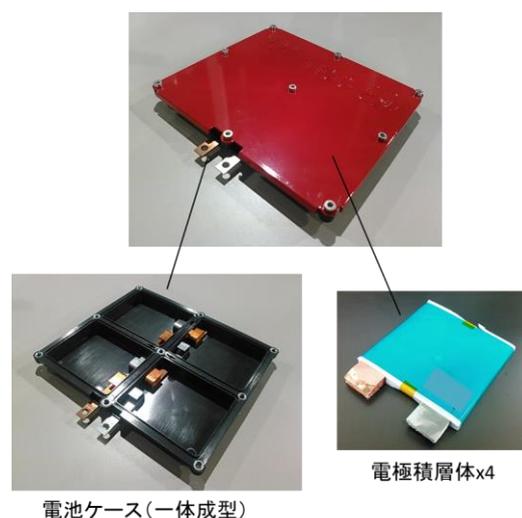
## 【公開版】

気密性評価結果を図表 2-4-3 に示す。第一試作で使用した接着剤 A を用いた場合、試験開始から電解液漏れが発生した。試験後のケースを観察したところ、バスバー表面に接着剤が確認できず、一体成型時にバスバーから流出した可能性が考えられた。そのため、接着剤の耐熱性を高め（接着剤 B）、より流動性の高い PPS を用いて評価用セルを再試作したところ、接着剤 B の二度塗りと樹脂の変更を行うことで、完全に漏液を防止できていないものの、電解液の流出を大幅に抑制することができた。



図表 2-4-3. 気密試験における評価用セル内の電解液重量変化

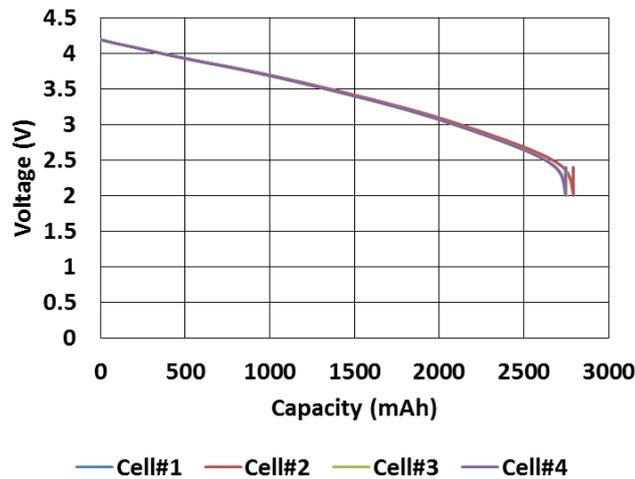
上記の結果を踏まえ、試作した電池ケースを図表 2-4-4 に示す。



図表 2-4-4. 試作した金属・樹脂一体型電池ケース

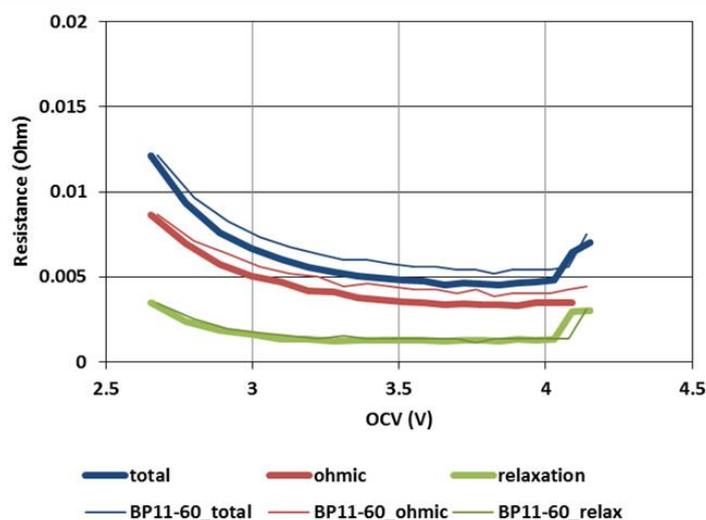
## 【公開版】

電池ケースの性能評価を行うため、ケース内に電極積層体を格納し、12V-2.7AhのHYPER Battery プロトタイプを製作した。本プロトタイプの各セル放電カーブを図表 2-4-5 に示す。格納された4つの電極積層体の放電カーブはほぼ一致しており、プロトタイプは安定した性能を有することを確認した。



図表 2-4-5. 12V-2.7Ah HYPER Battery プロトタイプの各セル放電カーブ

また本プロトタイプの直流内部抵抗を電流休止法で測定した結果を図表 2-4-6 に示す。比較対象として、従来のHYPER Battery 単セルの抵抗値を細線で示した。プロトタイプの内部抵抗は従来セルよりも小さく、特に直流抵抗成分が低減していることが分かった。

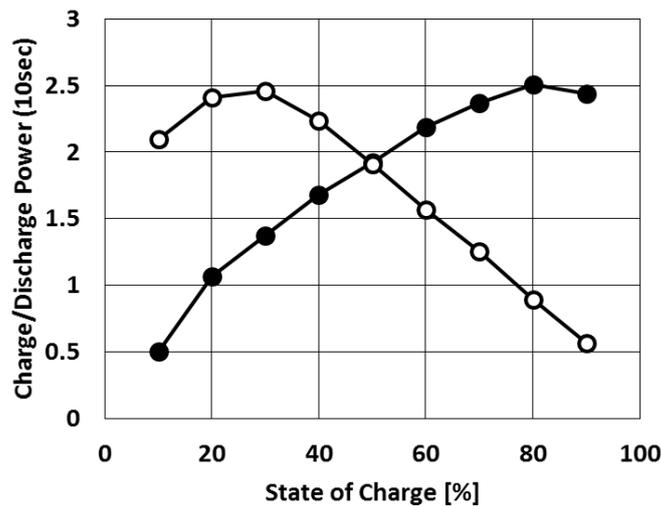


図表 2-4-6. 12V-2.7Ah HYPER Battery プロトタイプの内部抵抗

(電流休止法による測定)

## 【公開版】

上記 12V-2.7Ah プロトタイプの入出力特性を、電流休止法を用いて測定した。結果を図表 2-4-7 に示す。充電率 50% で 1.9kW の入出力性能を有し、最大で 2.5kW の入力（電力回生）が可能であることが示された。



図表 2-4-7. 12V-2.7Ah HYPER Battery プロトタイプの入出力性能  
(電流休止法に基づく)

次に本プロトタイプのサイクル特性を評価した。12V アイドルストップ用途を想定し、アイドルストップパターンを模擬した以下の試験条件で試験を行い、放電 2 (92A-1sec) 前後における電圧変化から直流抵抗成分を算出した。

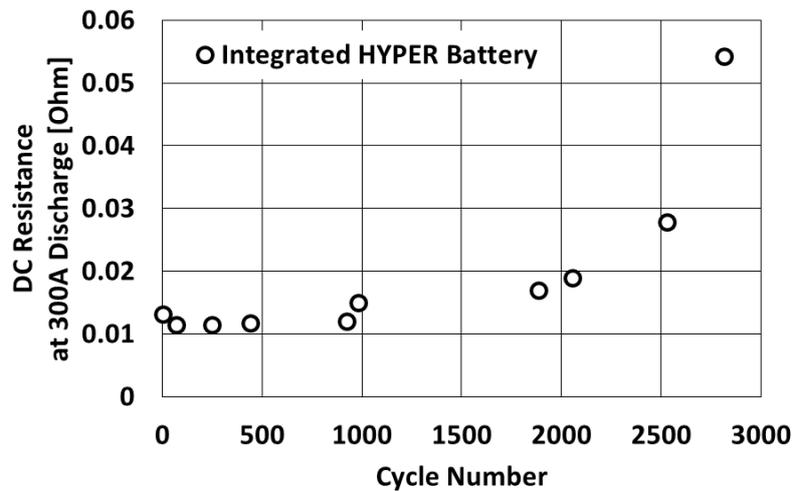
<サイクル試験条件>

放電 1: CC, 14A, 59sec

放電 2: CC, 92A, 1sec

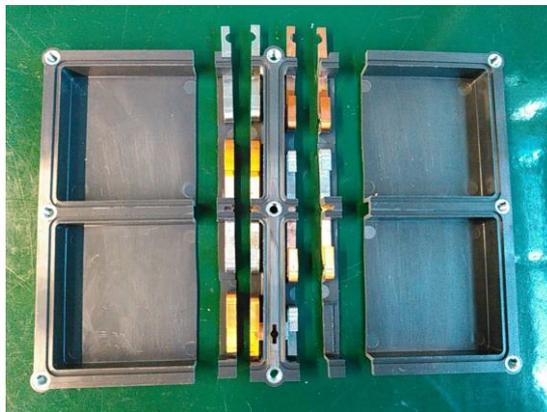
充電: CC-CV 32V, 14.4V, 60sec

サイクル試験結果を図表 2-4-8 に示す。1000 サイクル程度までは内部抵抗が安定していたが、徐々に内部抵抗が増加し、2800 サイクルで内部抵抗が当初の 5 倍以上に到達した。プロトタイプの外観を観察すると、ケースとバスバーの界面において電解液の流出が確認された。



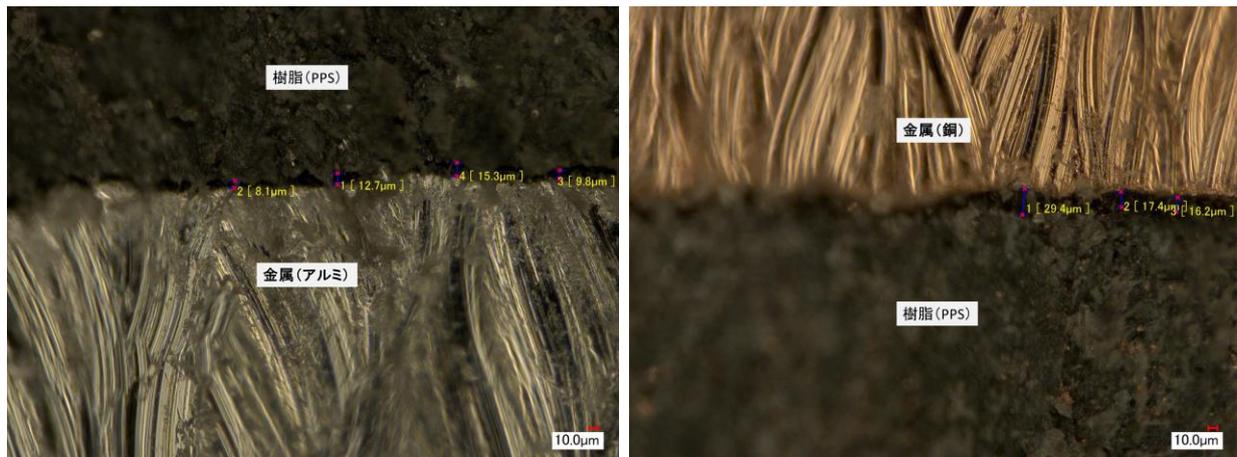
図表 2-4-8. 12V-2.7Ah HYPER Battery プロトタイプのサイクル特性

プロトタイプにおける漏液の原因を究明するために、金属・樹脂接合面の断面サンプルを作製し（図表 2-4-9）、光学顕微鏡にて観察した。



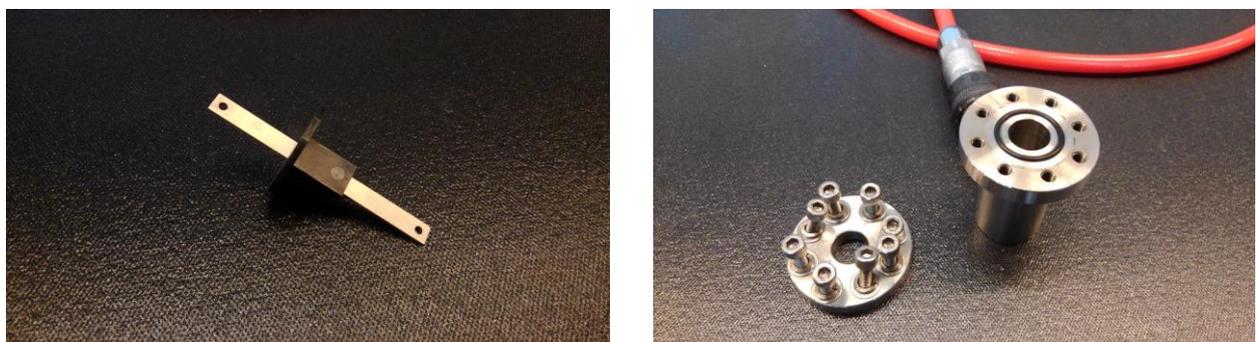
2-4-9. 金属・樹脂接合面の断面サンプル観察試料

観察結果を図表 2-4-10 に示す。PPS-アルミ、PPS-銅いずれの界面にも、10-30um 程度の隙間が観察された。これは、一体成型後の冷却において樹脂が収縮し、界面が剥離したものと推察された。接着剤の塗布厚みは高々30um 程度であり、剥離に接着剤が追従できていない可能性が考えられた。



図表 2-4-10. プロトタイプにおける金属・樹脂接合面  
左：PPS-アルミ 右：PPS-銅

上記を踏まえ、金属・樹脂界面の接合は、より厚みのある材料で行うことが必要と考えた。そこで、厚み 100um 程度の熱可塑性エラストマ予めバスバー材料に一体成型（一次成型）し、その後電池ケースの一体成型を行う（二次成型）、新規な接合法を提案した。また、接合面の気密性評価は、実用性を鑑みて、各種環境における耐久性も評価可能な系で実施することが必要と考えた。この新規な接合法の有効性を検証するために、気密性評価用の一体成型サンプルを製作し、また専用の治具により定量的に気密性の評価を行う系を確立した（図表 2-4-11）。評価方法は以下である。治具本体に一体成型サンプルを設置し、六角ボルトで治具の蓋部を固定する。治具を水中に沈め、固定された内部空間に不活性ガスを注入し、金属・樹脂接合面からのガス流出を目視観察および内圧変化により測定した。



図表 2-4-11. 熱可塑性エラストマを用いた金属・樹脂接合評価用サンプル（左）  
およびその評価治具（右）

## 【公開版】

評価結果を図表 2-4-12 に示す。用いる PPS 樹脂には、標準 PPS、高流動 PPS、PPSU の 3 種類を用いた。また熱可塑性エラストマは標準グレードと耐熱グレードの 2 種類を用いた。一体成型直後のサンプル（アニール前）は、どの組み合わせのサンプルも 0.6MPa の内圧不可によりガス漏れが発生し、気密性を保てなかった。一方で、一体成型後にアニールを施すことで気密性が大幅に向上した。

試験材料			気密試験結果（合格数/試料数）	
バスバー材料	樹脂	エラストマ	アニール前	アニール後
A1100	標準 PPS （ガラス強化）	標準グレード	1/5	3/3
		耐熱グレード	0/5	3/3
C1020P		標準グレード	0/5	3/3
		耐熱グレード	0/5	3/3
A1100	高流動 PPS （ガラス強化）	標準グレード	1/5	3/3
		耐熱グレード	0/5	3/3
C1020P		標準グレード	0/5	3/3
		耐熱グレード	0/5	3/3
A1100	PPSU （ガラス 非強化）	標準グレード	1/5	1/3
		耐熱グレード	0/5	3/3
C1020P		標準グレード	1/5	3/3
		耐熱グレード	0/5	3/3

図表 2-4-12. PE エラストマを用いた金属・樹脂接合サンプルの気密評価結果

合格条件：試験治具内圧 0.6MPa（窒素ガス充填）で気泡発生無し

次に、同一のサンプルを用いて耐環境試験を実施し、気密性を評価した。結果を図表 2-4-12 に示す。高温放置試験はほぼすべてのサンプルが合格した。ヒートサイクル試験は用いる樹脂による結果の変動が大きかったが、高流動 PPS を用いたサンプルは全体的に良好な結果を示した。以上の結果より、熱可塑性エラストマを用いることで、気密性に優れた金属・樹脂一体型電池ケースを確立できる可能性が示された。

試験材料			気密試験結果（合格数/試料数） ※すべてアニールを実施	
バスバー材料	樹脂	エラストマ	高温放置※1	ヒート サイクル※2
A1100	標準 PPS (ガラス強化)	標準グレード	5/5	4/5
		耐熱グレード	5/5	0/5
C1020P		標準グレード	5/5	5/5
		耐熱グレード	5/5	1/5
A1100	高流動 PPS (ガラス強化)	標準グレード	4/5	5/5
		耐熱グレード	5/5	4/5
C1020P		標準グレード	5/5	5/5
		耐熱グレード	5/5	4/5
A1100	PPSU (ガラス 非強化)	標準グレード	5/5	5/5
		耐熱グレード	4/5	2/5
C1020P		標準グレード	5/5	4/5
		耐熱グレード	5/5	3/5

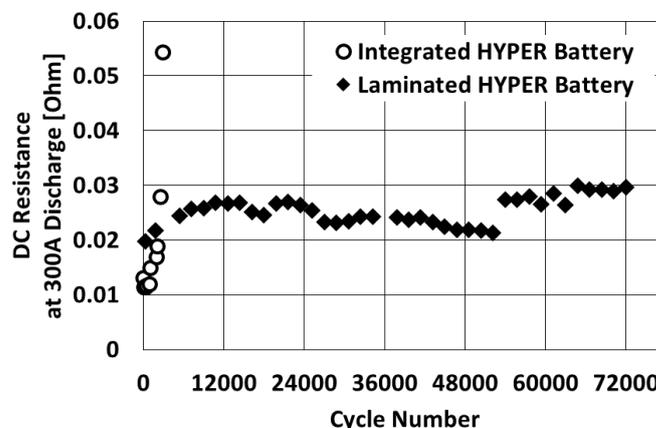
図表 2-4-12. PE エラストマを用いた金属・樹脂接合サンプル（耐久試験後）  
の気密評価結果（合格条件は図表 2-3-X と同一）

※1: 高温放置試験条件：85℃, 500hours

※2: ヒートサイクル試験条件：-40℃~125℃, 500 回

上記で得られた知見を踏まえ、再度プロトタイプを試作を行った。開発項目 1~3 の知見を活用した HYPER Battery セルを試作した。長期耐久性を確実に評価するため、金属・樹脂一体型電池ケースは用いず、本項目で得られた知見を活用して封止条件を確立したラミネートセルを 4 直列し、12V-3Ah HYPER Battery プロトタイプを試作した。

図表 2-4-13 に、アイドルストップ用途を想定したサイクル試験結果を示す。試作したプロトタイプ（ラミネート型）は安定した充放電挙動を示し、72000 サイクルを完遂した。



図表 2-4-13. 12V-3Ah HYPER Battery プロトタイプ（ラミネート型）の  
サイクル試験結果

## 【公開版】

これまでに得られた成果を踏まえ、開発した技術を組み合わせた HYPER Battery の性能評価を行った。具体的には、12V-8Ah HYPER Battery プロトタイプの様子を設計し、エネルギー性能と電力回生性能の試算を行った。本事業で得られた成果を活用することで、当初の技術目標値を達成可能であることを確認した。

		従来HYPER Battery	新型HYPER Battery	備考
正極	組成	当社標準	当社標準	
	電極面積(cm <sup>2</sup> )	54	54	
	重量(g)	78	78	
負極	組成	カーボン/CB/Binder	カーボン/Si系負極材/CB/Binder	
	Si系負極材比率(%)	0	15	図表2-2-3
	Si系負極材充電容量(mAh/g)	0	1054	
	Si系負極材初回効率(%)	0	90	ブレードによる初回効率改善(図表2-2-5)
	電極面積(cm <sup>2</sup> )	58.5	58.5	
	電極厚(両面, 箔除く, μm)	116	84	Si系負極材含有による電極薄型化
	重量(g)	89	74	
セパレータ	種類	PEセパレータ	絶縁層(負極塗布)	ハイパワー絶縁層一体化技術(図表2-1-2)
	厚み(μm)	18	18	
	重量(g)	6.4	6.4	
電解液	ES種	当社標準	当社標準	
	重量(g)	67	67	
電極積層体(4直列)	積層枚数(正極)	76	76	
	放電容量(Ah)	8.0	8.4	
	重量(電極積層体, g)	1074	1010	
	電圧(V)	14.4	14.4	
	エネルギー(Wh)	116	121	
	エネルギー密度(Wh/kg)	108	120	高エネルギー薄型負極による軽量化
	最大入力(SOC50%, kW)	5.5	6.1	
	入力密度(電力回生性能)(SOC50%, W/kg)	5140	6020	絶縁層一体化技術による入出力性能改善
	サイクル寿命(SBA S 0101:2014)	-	>72000	図表2-4-13
	耐久性(kWh/kg)	-	>636	図表2-4-13の結果からの計算(8.9Wh/cycle x 72000cycle)
	電極積層速度(秒/枚)	>0.5	<0.5	

## 最終章 全体総括

### <研究開発後の課題・事業化展開>

本事業の開発により、ハイパワー絶縁層一体化技術、高エネルギー薄型負極技術、高速積層・組立技術、および金属・樹脂一体化電池ケース技術の要素技術を確立し、12V アイドルストップ用途を想定したサイクル試験において、72000 サイクル寿命（自動車寿命換算で6年以上相当）を達成した。一方で、この3年間で自動車の電動化が急速に進み、12V アイドルストップ以外にも、様々な川下企業ニーズが出てきた。これらを踏まえ、具体的な課題およびその対策を以下に示す。

#### ①産業用途への対応

フォークリフトやAGV（無人搬送車）等の産業用機器では、従来、鉛蓄電池が用いられてきたが、鉛蓄電池の充電には4-8時間程度が必要であり、24時間稼働する工場の場合、複数の鉛蓄電池を交換しながら使用することが必要であった。また、原材料に鉛を多量に含んでおり、環境保護の観点からも、リチウムイオン電池への置き換えが進んでいる。HYPER Batteryは、3-6分の急速充電により30-120分程度の連続稼働を実現でき、装置、設備の稼働率を90%以上に向上することを可能とする。従って、HYPER Batteryは産業分野に応用可能な技術であり、12V アイドルストップ用途以外に用途を拡大するために、事業開発を進めることが重要であると考えられる。

上記ニーズに対応するために、産業分野での使用に好適な10Ah級HYPER Batteryセル、および48V級HYPER Batteryパックを試作した。また、上記産業分野での使用を想定した急速充電サイクル試験を3Ah級HYPER Batteryセルで実施し、10年に相当する寿命を達成可能であることを検証した。本開発成果をもとにさらに開発を推進し、HYPER Batteryの事業拡大を目指す。

#### ②重量車EVへの対応

物流革命の進行により、2-4トン積載の小型トラックが急速に普及しており、CO2排出量削減の観点からトラック、バスの電動化が急務となっている。これまでは、トラック等の重量車両

## 【公開版】

のEVは乗用車用EVバッテリーを流用する方針で開発が進んでいた。しかしながら、乗用車用EVバッテリーでは重量車大出力への対応が困難であり、また寿命要求も乗用車以上に厳しいため、単に既存バッテリーを流用するだけでは入出力性能、寿命性能が不足するという課題にメーカー（川下企業）は直面している。

これに関し、本事業で開発したHYPER Batteryの特性を種々検討した結果、高エネルギー型のLi-ionセルで構成される乗用車用EVバッテリーに、少量のHYPER Batteryを複合化することで、高EVバッテリーの高出力負荷が抑制され、EVバス、トラックに必要な入出力性能と寿命性能を兼ね備えたバッテリーパックを実現できる可能性がある。このニーズに対応するために、高エネルギー型Li-ion電池とHYPER Batteryとを組み合わせた複合バッテリーを提案し、その基礎特性の検証を行った。本開発成果をもとにさらに開発を推進し、HYPER Batteryの事業拡大を目指す。

今後の事業化展開に関して述べる。現在、上述した産業用途に使用可能な電池パックを開発しており、2019年4月以降を目途に製品化を目指す。12Vアイドルストップ分野に関しては、国内バス会社A社から関心を得ており、アイドリングストップバス用24V電源の試作を進めている。2018年後半から実証試験を行い、2020年からの製品化を目指す。重量車EVに関しては、社内で高エネルギー型Li-ion電池とHYPER Batteryの複合化技術をセル、モジュールレベルで実施するとともに、国内外のバス・トラックメーカーとの実証試験の検討を推進する。